

Anreicherung und Bestimmung von Arzneistoffspuren in Wässern mit Flüssigmembransystemen und HPLC-MS

Bedia Kurtulus

Rückstände von Arzneimitteln aus humanmedizinischen Anwendungen sowie deren Metabolite gelangen durch menschliche Ausscheidungen in kommunale Kläranlagen. Dort werden sie nicht vollständig eliminiert und gelangen in die Umwelt-Kompartimente. Sie können durch Direkteinleitungen oder aus Kläranlagenabläufen über den Weg der Fließgewässer in das Grund- und letztlich auch Trinkwasser gelangen.

Die grundsätzlich bestehende gesundheitliche und ökologische Gefährdung durch Arzneiwirkstoffeinträge erfordert vorsorgende und nachhaltig wirksame Maßnahmen zur Erhaltung von Wasser- bzw. Gewässerqualität, um Risiken rechtzeitig zu erkennen und abzuwehren. Daraus ergibt sich die folgende Zielsetzung:

- Entwicklung einer **hochempfindlichen, zuverlässigen Analytik** zur Überwachung der Arzneiwirkstoffe von Wässern.

Dazu sollten effektive Methoden zur Probenvorbereitung mit Flüssigmembranen entwickelt werden. Für die Untersuchungen wurden als Leitsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac, Ibuprofen und Sulfamethoxazol ausgewählt, die in zahlreichen Abwässern, sowie Grund- und Trinkwässern auftreten.

Die Versuche mit Bulk-Flüssigmembranen und trägergestützte Flüssigmembransysteme (*Supported Liquid Membrane, SLM*) wurden mit unterschiedlichen Mehrphasen-Zell- und -Kammersystemen durchgeführt, deren Konstruktion einen Membran-Transport zwischen zwei wässrigen Phasen über eine Membran-Phase ermöglicht. Um optimale Transport-Bedingungen zu ermitteln, wurden die Zusammensetzung der drei Phasen und auch Betriebsparameter, wie z.B. Rührgeschwindigkeit, Zellgröße und Extraktionszeit, variiert.

Bei Extraktionsversuchen mit SLM wurde das Trägermaterial mit der organischen Phase getränkt und zwischen Feed- und Strip-Phase platziert. Zuerst wurde ein Zwei-Kammersystem mit Flachmembran und gleich großen Feed- und Strip-Volumina verwendet. Danach wurden weitere Kammer-Systeme mit steigenden Volumenverhältnissen (300:1) zwischen Feed- und Strip-Phase für Anreicherungsversuche eingesetzt.

Neben den Flachmembranmodulen wurde erstmalig eine „Beutel-Geometrie“ für mikroporöses Polypropylen-Material entwickelt. PP-Beutel mit reproduzierbaren Maßen und Eigenschaften wurden aus geeignet zugeschnittenem Flachmembran-Trägermaterial durch eine eigens entwickelte Folienschweißtechnik hergestellt. Um die Extraktionseffektivität der PP-Beutel zur Anwendung auf Wasserproben mit zu erwartenden Arzneistoffgehalten im ng - µg/L-Bereich zu maximieren, wurde die Membrangeometrie bei gleichzeitiger Erhöhung des Volumenverhältnisses zwischen Feed- und Strip-Phase weiter miniaturisiert.

Mit den entwickelten SLM-Beutel-Modulen wurden Spurengehalte der polaren aciden Komponenten Diclofenac und Ibuprofen mit sehr hohen Anreicherungsfaktoren (~1600) aus Oberflächenwässern abgetrennt, angereichert und mit der anschließenden HPLC-UV-MS-Bestimmung quantifiziert. Die Wirkstoffe wurden in Konzentrationen von 170 ng/L - 280 ng/L nachgewiesen. Die Wiederfindung lag für Ibuprofen bei 97 % und für Diclofenac bis zu 150 %. Vergleichsanalysen mit kommerziellen Festphasen (Oasis-HLB) ergaben deutlich niedrigere Wiederfindungen (für Diclofenac: 45 % und für Ibuprofen: 34 %).

Es ist festzustellen, dass die SLM-Extraktion mit PP-Beuteln deutliche Vorteile gegenüber der klassischen Festphasenextraktion bietet: Höhere Anreicherungsfaktoren, clean-up-Effekt, niedrige Verbrauchskosten und geringerer Zeitaufwand.

Damit zeigen sich Perspektiven auf, trägergestützte Flüssigmembranen als Drei- oder auch als Zweiphasensysteme für hochpolare Komponenten – auch in Gegenwart natürlicher Oligomere und Polymere (Huminstoffe) – zur selektiven Anreicherung einzusetzen.